

PREPARATION METHOD OF BIFENTHRIN

Publication number: KR20030041410
Publication date: 2003-05-27
Inventor: CHO GWANG NIM (KR); LEE GI IN (KR); PARK MIN SEOP (KR); SIM YEONG GI (KR)
Applicant: KOREA RES INST CHEM TECH (KR)
Classification:
- **international:** C07C69/743; C07C69/00; (IPC1-7): C07C69/743
- **European:**
Application number: KR20010072183 20011120
Priority number(s): KR20010072183 20011120

Report a data error here

Abstract of KR20030041410

PURPOSE: A method for preparing bifenthrin is provided, to obtain bifenthrin with the improved production yield under the milder condition by employing the thioacyl dithiophosphate as an intermediate. **CONSTITUTION:** The method comprises the steps of reacting the 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propenyl)-2,2-dimethyl cyclopentane carboxylic acid alkyl ester represented by the formula 2 with the dithiophosphate represented by the formula 3 to prepare the thioacyl dithiophosphate represented by the formula 4; and reacting the thioacyl dithiophosphate of the formula 4 with the 2-methyl-biphenyl-3-yl-methanol represented by the formula 5 to prepare the bifenthrin represented by the formula 1, wherein R1 and R2 are an alkyl group of C1-C6, respectively. Preferably the first step is carried out with stirring the mixture in the presence of an amine base; and the second step is carried out in the presence of an amine base at a room temperature.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C07C 69/743

(11) 공개번호 특2003- 0041410
(43) 공개일자 2003년05월27일

(21) 출원번호 10- 2001- 0072183
(22) 출원일자 2001년11월20일

(71) 출원인 한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 심영기
대전광역시유성구도룡동현대아파트102동301호

이기인
대전광역시유성구어은동99한빛아파트113- 305

조광님
전라남도곡성군입면약천리379

박민섭
충청북도청주시흥덕구송정동53- 31

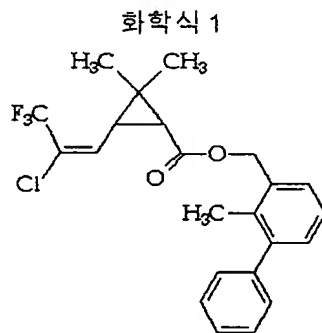
(74) 대리인 허상훈

심사청구 : 있음

(54) 비펜스린의 제조방법

요약

본 발명은 비펜스린(Bifenthrin)의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 디싸이오포스페이트를 사용한 반응중 간체로 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 합성 경유함으로써 보다 온화한 반응조건과 높은 제조수율로 목적하는 다음 화학식 1로 표시되는 비펜스린을 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.



색인어

비펜스린(Bifenthrin), 디싸이오포스페이트, 싸이오아실 디싸이오포스페이트

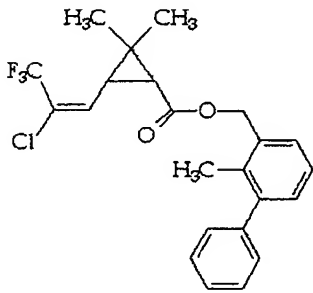
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비펜스린(Bifenthrin)의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 디싸이오포스페이트를 사용한 반응중간체로 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 합성 경유함으로써 보다 온화한 반응조건과 높은 제조수율로 목적하는 다음 화학식 1로 표시되는 비펜스린을 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



비펜스린(Bifenthrin)은 1980년대 중반부터 도입된 살충제 물질로서 극히 낮은 처리 약량에 의해서도 광범위한 살충 효과를 나타내는 환경 친화적 농약으로서 세계의 농업에 기여하는 효과가 크다. 비펜스린은 목화, 포도나무 뿐만 아니라 과일, 야채 등 거의 모든 농사에서 해당작물에는 전혀 약해를 일으키지 않으면서도 그 경작지내에서 발생하는 여러 가지 문제 해충을 방제하는 탁월한 효과를 나타내는 것으로 잘 알려져 있다. 이러한 탁월한 살충활성 때문에 1996년에는 전세계적으로 7천만 달러의 매출을 이룩하기도 했다. 향후에도 이러한 매출 성장은 계속되어 2000년대에서도 세계 살충제 시장에서 가장 주도적 제품이 될 것이라고 예상되고 있다. 따라서 시장전망이 좋은 살충제의 생산 공정을 단기에 개발하여 수입대체 및 세계 시장 진출을 통한 무역해소에 도움이 되는 것이 무엇보다 필요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

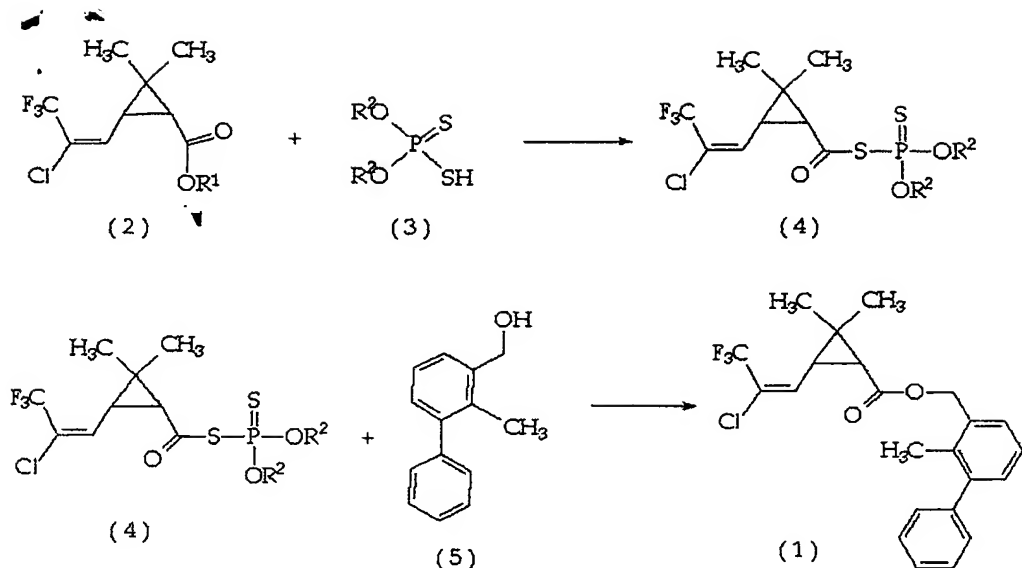
본 발명의 발명자들은 비펜스린의 제조방법에 대하여 연구하였고, 그 결과 디싸이오포스페이트를 사용한 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 반응중간체로 경유하게 되면 효율적으로 비펜스린을 합성할 수 있음을 알게됨으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명은 비펜스린의 효율적 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 다음 화학식 2로 표시되는 3-(2-클로로-3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐)-2,2-디메틸시클로펜탄카르복시산 알킬에스테르와 다음 화학식 3으로 표시되는 디싸이오포스페이트를 반응시켜 다음 화학식 4로 표시되는 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 반응중간체로 합성한 후,

상기 화학식 4로 표시되는 반응중간체와 다음 화학식 5로 표시되는 2-메틸-바이페닐-3-일-메탄올을 반응시켜 합성하는 다음 화학식 1로 표시되는 비펜스린의 제조방법을 그 특징으로 한다.



상기에서, R¹ 및 R²는 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

본 발명에 따른 제조방법을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

우선, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 디싸이오포스페이트를 반응시켜 반응중간체로서 상기 화학식 4로 표시되는 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 합성한다. 이 반응은 아민 염기 존재하에서 사용된 반응용매를 환류하는 반응조건으로 수행하며, 반응은 정량적으로 진행된다. 염기로서는 트리알킬아민이 바람직하며, 트리에틸아민이 특히 바람직하다. 반응용매로는 비극성 유기용매를 사용하는 바, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등이며, 이러한 반응용매를 사용한 환류온도범위는 대략 80 ~ 90 °C 범위이다.

다음으로는 상기 제조방법으로 제조한 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 상기 화학식 5로 표시되는 2-메틸-바이페닐-3-일-메탄올과 반응시켜 본 발명이 목적하는 상기 화학식 1로 표시되는 비펜스린을 합성한다. 이 반응은 아민 염기 존재하에서 상온으로 교반하는 반응조건으로 수행된다. 염기로서는 트리알킬아민이 바람직하며, 트리에틸아민이 특히 바람직하다. 반응용매로는 비극성 유기용매를 사용하는 바, 예를 들면 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등이다.

상기한 바와 같은 본 발명의 제조방법을 수행하게 되면, 전체 제조수율 95% 이상의 높은 수율로 비펜스린을 합성할 수 있다.

이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 : 싸이오아실 디싸이오포스페이트(화학식 4, R² = Et)의 합성

3-(2-클로로-3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐)-2,2-디메틸시클로펜탄카르복시산 프로필 에스테르(10 mmol)를 벤젠(30 mL)에 녹였다. 그리고, 디싸이오 디에틸포스페이트(10 mmol)와 트리에틸아민(10 mmol)을 차례로 한방울씩 첨가하였다. 2 시간동안 환류시킨 후 상온으로 온도를 내린 후 포화된 중탄산나트륨과 물로 씻어주었다. 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시키고, 용매를 제거하여 정량적으로 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 합성하였다.

¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃) δ 5.82(d, 1H), 4.12(q, 6H), 1.51(d, 1H), 1.30(t, 4H), 1.11(s, 2H), 1.06(d, 1H); M S(EI) 271

실시예 2 : 비펜스린의 합성

벤젠(30 mL)에 2-메틸-바이페닐-3-일-메탄올(10 mmol)을 녹인 후 트리에틸아민(10 mmol)을 첨가하였다. 여기에 상기 실시예 1에서 합성한 싸이오아실 디싸이오포스페이트(10 mmol)를 벤젠(10 mL)로 묶힌 후, 상온에서 한방울씩 첨가하였다. 첨가가 끝나면 침전된 다이싸이오 포스페이트를 거르고 여과액을 물로 씻어 주었다. 유기층은 황산 마그네슘으로 건조한 후 용매를 제거하여 비펜스린(95 %)을 얻었다.

발명의 효과

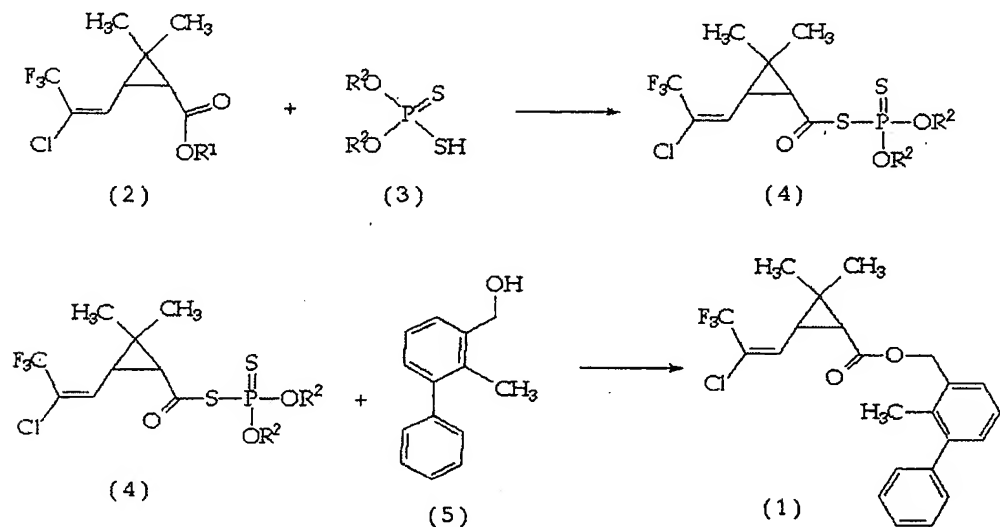
이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에서는 디싸이오포스페이트를 활용하여 반응중간체로서 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 합성 경유하여 간단하고 온화한 반응조건으로 반응을 수행할 수 있음은 물론 비펜스린의 제조수율이 높아 공업적 대량 생산에 특히 유용하다. 또한, 이러한 본 발명의 제조방법은 유기합성 분야에 광범위하게 응용가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식 2로 표시되는 3-(2-클로로-3,3,3-트리플루오로-1-프로페닐)-2,2-디메틸시클로펜탄카르복시산 알킬에스테르와 다음 화학식 3으로 표시되는 디싸이오포스페이트를 반응시켜 다음 화학식 4로 표시되는 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 반응중간체로 합성한 후,

상기 화학식 4로 표시되는 반응중간체와 다음 화학식 5로 표시되는 2-메틸-바이페닐-3-일-메탄올을 반응시켜 합성하는 것을 특징으로 하는 다음 화학식 1로 표시되는 비펜스린의 제조방법.



상기에서, R¹ 및 R²는 각각 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 싸이오아실 디싸이오포스페이트를 반응중간체로 합성반응은 아민 염기 존재하에 환류하는 조건으로 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 비펜스린을 합성하는 반응은 아민 염기 존재하에 상온 조건으로 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.